

출력 일자: 2001/2/1

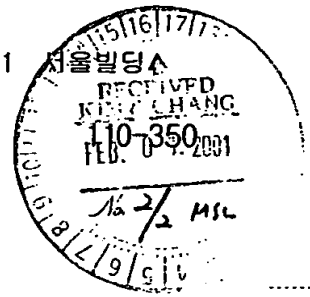
발송번호 : 9-5-2001-002286016

발송일자 : 2001.01.31

제출기일 : 2001.03.31

수신 : 서울 종로구 운니동 114-31

장수길 귀하



01349

특허청

의견제출통지서

출원인 성명 캐논 가부시끼가이샤 (출원인코드: 519980959073)
 주소 일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루코 3조에 30방 2고 LMH

대리인 성명 장수길 외 2명
 주소 서울 종로구 운니동 114-31 서울빌딩

출원번호 10-1999-0011368

발명의 명칭 잉크, 잉크 세트, 잉크 카트리지, 기록 유닛, 화상 기록 방법 및 화상 기록 장치

이 출원에 대한 심사결과 거절이유가 있어 아래와 같이 통지하오니 의견이 있는 경우에는 특허법 제 63조의 규정에 의하여 의견서를, 보정이 필요한 경우에는 특허법 제47조제2항제3호의 규정에 의하여 보정서를 위의 기간내에 제출하여 주시기 바랍니다. (위의 기간은 매회 1월 단위로 연장신청할 수 있으며, 별도의 기간연장승인통지는 하지 않습니다.)

[이 유]

1. 이 출원은 아래에 지적한 바와 같이 특허법 제45조의 규정에 의한 요건을 충족하지 못하므로 특허를 받을 수 없습니다.

<아래>

본원발명의 특허청구범위 제1항 및 제12항은 각각 물건에 관한 독립항으로 그 기술적 특징은 안료와 착색제캡슐화수지를 포함하는 잉크에 관한 것이고, 특허청구범위 제53항 및 제55항은 물건에 관한 독립항으로 그 기술적 특징은 잉크용기, 기록헤드, 잉크공급수단을 포함하는 기록 유닛과 잉크 토출수단을 갖는 화상기록장치에 관한 것으로 상기 독립 청구항들 간에는 공통되는 기술적특징이 존재하고 있지 아니한 것으로 인정됨에 따라 하나의 총괄적인 발명의 개념을 형성하고 있지 아니하다고 인정되어 특허법제45제1항 및 동법 시행령 제6조제2항의 규정에 의하여 본원발명은 특허받을 수 없습니다.

2. 이 출원의 특허청구범위 제1항 내지 제3항에 기재된 발명은 그 출원전에 이 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 아래에 지적한 것에 의하여 용이하게 발명할 수 있는 것이므로 특허법 제29조제2항의 규정에 의하여 특허를 받을 수 없습니다.

<아래>

본원발명의 특허청구범위제1항 내지 제3항은 안료(카본블랙) 및 착색제 캡슐화수지가 포함된 잉크에 관한 것이나, 수지에 의해 형성된 미셀 중에 안료(카본블랙계 등의 무기안료 포함) 또는 염료가 불입되어 이루어진 잉크에 관한 기술이 공지(별첨)인바, 본원은 상기 공지기술의 단순한 구성변경으로부터 당업자라면 용이하게 구성 발명할 수 있는 정도의 것에 해당됩니다.

[첨 부]

첨부1 일본공개특허공보 9-183931호(1997.7.15)

끝.

2001.01.31

특허청 심사3국

심사관 임창



<<안내>>

문의사항이 있으시면 ☎ 042-481-5590 로 문의하시기 바랍니다.

?s pn=9-183931
S1 1 PN=9-183931
?t s1/5/1

1/5/1
DIALOG(R) File 347:JAPIO
(c) 2001 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

05569131 **Image available**
WATER-BASE INK

PUB. NO.: 09-183931 [JP 9183931 A]
PUBLISHED: July 15, 1997 (19970715)
INVENTOR(s): SAKUMA TADASHI
UENO TETSUYA
KAWABE KUNIYASU
APPLICANT(s): KAO CORP [000091] (A Japanese Company or Corporation), JP
(Japan)
APPL. NO.: 08-266860 [JP 96266860]
FILED: October 08, 1996 (19961008)
INTL CLASS: [6] C09D-011/00; C09D-011/00
JAPIO CLASS: 29.4 (PRECISION INSTRUMENTS -- Business Machines)
JAPIO KEYWORD: R105 (INFORMATION PROCESSING -- Ink Jet Printers)

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a water-base ink which is nonblotting and can give a print having improved water resistance and fixability by adding a suspension containing a polymer containing adsorbed dye or pigment and having specified properties to a water-base ink.

SOLUTION: A suspension containing a polymer containing an adsorbed dye or pigment, desirably having an acid value (JIS K0070) of 3-100mgKOH/g, and a glass transition point of 20 deg.C or above and having a product of its surface tension (dyn/cm), its viscosity (cP) and its mean particle diameter (Mm) of 0.1-11. The polymer is desirably one comprising units derived from a diol component represented by the formula (wherein R is a 1-4C alkyl; A is a 2-4C alkylene; (x) and (y) are each 1 or greater; and x+y=2-7 on the average), more desirably at least one polymer (e.g. a polyester obtained from a compound of the formula and maleic acid) selected from among polyesters and polyesteramides.

RECEIVED
MAR 22 2001
TC 1700 MAIL ROOM

(10) 日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-183931

(43) 公開日 平成9年(1997)7月15日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C09D 11/00	PSZ		C09D 11/00	PSZ
	PTV			PTV

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全18頁)

(21) 出願番号	特願平8-288880	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22) 出願日	平成8年(1996)10月8日	(72) 発明者	佐久間 正 栃木県芳賀郡市貝町赤羽2808 花王株式会社研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平7-282204	(72) 発明者	上野 哲也 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内
(32) 優先日	平7(1995)10月30日	(72) 発明者	河辺 邦康 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 羽鳥 修 (外1名)

(54) 【発明の名称】 水系インク

(57) 【要約】

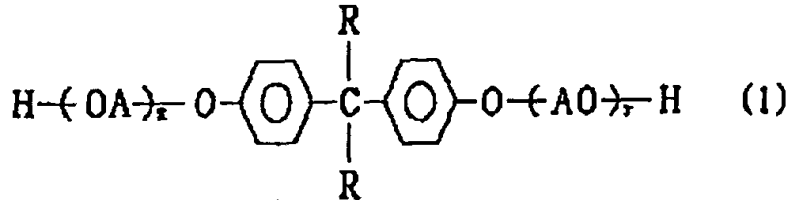
【課題】 インクの滲みが防止され、印刷物の耐水性及び定着性の向上した水系インクの提供。

【解決手段】 本発明の水系インクは、染料又は顔料を吸着させたポリマーのサスペンションを含み、かつ20℃における、表面張力(dyne/cm)と粘度(cps)と該サスペンションの平均粒径(μm)の積が0.1~1.1であることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 染料又は顔料を吸着させたポリマーのサスペンションを含み、かつ20℃における、表面張力(dyne/cm)と粘度(cps)と該サスペンションの平均粒径(μm)の積が0.1~11であることを特徴とする水系インク。

【請求項2】 上記ポリマーの、JIS K 0070に基づく酸価が、3~100 KOHmg/gである、請求項1に記載の水系インク。



(式中、Rは、炭素数1~4の低級アルキル基を示し、Aは炭素数2~4のアルキレン基を示し、x及びyは同一の又は異なる1以上の整数を示し、かつx+yの平均値は2~7である。)

【請求項5】 上記ポリマーが、ポリエステル及びポリエステルポリアミドからなる群から選ばれる1種以上のポリマーである、請求項1~4の何れかに記載の水系インク。

【請求項6】 上記ポリエステルが、上記式(1)で表されるジオール成分と、二価以上の多価カルボン酸、その酸無水物及びその低級アルキルエステルからなる群から選ばれる1種以上の酸成分とを共縮重合して得られる、請求項5に記載の水系インク。

【請求項7】 上記ポリエステルが、上記式(1)で表されるジオール成分と、ダイマー酸と、ダイマー酸以外の二価以上の多価カルボン酸、その酸無水物及びその低級アルキルエステルからなる群から選ばれる1種以上の酸成分とを共縮重合して得られる、請求項6に記載の水系インク。

【請求項8】 上記ポリエステルポリアミドが、上記式(1)で表されるジオール成分と、二価以上の多価カルボン酸、その酸無水物及びその低級アルキルエステルからなる群から選ばれる1種以上の酸成分と、アミン誘導体とを共縮重合して得られる、請求項5に記載の水系インク。

【請求項9】 請求項1~8の何れかに記載の水系インクを用いることを特徴とするインクジェット記録用水系インク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、インクの滲みが防止され、印刷物の耐水性及び定着性の向上した水系インクに関するものであり、特にインクジェット記録用インクとして有用な水系インクに関するものである。

【0002】

【請求項3】 上記ポリマーのガラス転移点が20℃以上である、請求項1又は2の何れかに記載の水系インク。

【請求項4】 上記ポリマーが、下記式(1)で表されるジオール成分から誘導される単位をポリマー鎖中に含むことを特徴とする、請求項1~3の何れかに記載の水系インク。

【化1】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 印字用や筆記具用のインクにおいては、その製造や取扱性の簡便の点から水系インクが用いられる場合が多い。例えば、近年のコンピュータの発達、普及によりプリンタ装置も普及しており、そのようなプリンタ装置にも水系インクが盛んに用いられている。

【0003】 代表的なプリンタ装置の一つであるインクジェットプリンタに使用されるインクには、ノズルにインクが目詰まりするのを防止するために、通常水に溶解する水溶性染料が用いられる。水溶性染料を用いることにより、インクはノズルに目詰まりしにくくなるが、反面、印刷物の耐水性に劣るという問題があった。従って、印刷物の耐水性を向上させるためには、インクの組成が重要となる。

【0004】 インクジェット記録用インクの耐水性を向上させるために、インクとして顔料を用いたり(特開平4-28776号公報、同4-189876号公報、同4-359071号公報、同4-359072号公報等)、非水系液媒体を用いたり(特開平4-261478号公報)、耐水性に優れた染料を用いたり(米国特許第4963189号)すること等が提案されている。

【0005】 しかしながら、インクとして顔料を用いると印刷物の彩度の低下を招くという問題やノズル内での目詰まりといった問題が生ずるおそれがあり、また、紙やOHPシート等への定着性が不十分であり、印刷物としての記録保存性に問題があった。その他の提案も未だ十分にインクの滲みの防止、並びに耐水性及び定着性等の要求特性を全て、十分に満足しているインクは未だ得られていない。

【0006】 従って、本発明の目的は、インクの滲みが防止され、印刷物の耐水性及び定着性の向上した水系インクを提供することにある。

【0007】 更に本発明の目的は、インクジェット記録用インクとして特に有用な水系インクを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成すべく本発明者は鋭意検討したところ、染料又は顔料を含有する水系インクが、表面張力と粘度とサスペンションの平均粒径との積(A)（以下、単に積(A)ともいう）を特定の範囲内とすることにより、該染料及び該顔料の有する発色性が損なわれることなくインクの滲みが防止され、耐水性及び定着性を向上することを知見した。そして、更に好ましく上記目的を達成する為には、水系インクにおいて、記録剤としてポリエステル又はポリエステルポリアミドのミセルに染料又は顔料を吸着させたサスペンションを用い、且つインクの表面張力と粘度とサスペンションの平均粒径との積(A)を特定の範囲内とすることにより、該染料及び該顔料の有する発色性が損なわれることなくインクの滲みが防止され、耐水性及び定着性が向上することを知見した。

【0009】本発明は、上記知見に基づきなされたものであり、記録剤として染料又は顔料を吸着させたポリマー、好ましくはポリエステル又はポリエステルポリアミドのサスペンションからなり、且つ、20℃における、インクの表面張力と粘度と上記サスペンションの平均粒径との積(A)を0.1～11の範囲内にすることを中心とする水系インクを提供することにより、上記目的を達成したものである。ここで、積(A)を式で表わせば、表面張力(dyne/cm)×粘度(cps)×平均粒径(μm)である。

【0010】また、本発明は提供する上記水系インクにおける上記ポリマーは、JIS K0070に基づく酸価が3～100 KOHmg/g、ガラス転移点が20℃以上であって、詳しく後述する後記式(1)で表わされるジオール成分から誘導される単位をポリマー鎖中に含有することが好ましい。

【0011】また本発明は、上記水系インクを用いることを特徴とするインクジェット記録用水系インクを提供するものである。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の水系インクは、記録剤として染料又は顔料を吸着させたポリマー、好ましくはポリエステル又はポリエステルポリアミドのサスペンションからなり、20℃におけるインクの表面張力と粘度とサスペンションの平均粒径との積(A)の特定の範囲内にすることを特徴とするものである。即ち、上記染料又は上記顔料は少なくともその一部が上記ポリマー、好ましくは上記ポリエステル又は上記ポリエステルポリアミドによって形成されるミセルに吸着されているか、あるいはそのミセル中に封入されている。そして、本発明の水系インクは、染料又は顔料を吸着させた上記ポリマー、好ましくは上記ポリエステル又は上記ポリエステルポリアミドのミセルが水中にサスペンションとして存在してなり、インク全体としての物性は、積(A)が特定

の範囲内であるものである。

【0013】本発明の水系インクにおける上記積(A)の特定範囲内としては、0.1～11、好ましくは0.1～10、更に好ましくは0.1～8、更に好ましくは0.3～6、更に好ましくは0.5～5、更に好ましくは0.5～4、更に好ましくは0.5～3である。式(A)の値が0.1未満の場合、滲み等の印字品質の低下がおこり、値が11を超えると、インクの吐出不良等が発生し、その結果印字品質の低下がおこるので好ましくない。本発明の水系インクの上記積(A)を上記特定の範囲内とするには、インクの表面張力(20℃)が、25～50 dyne/cmの範囲内であることが好ましい。上記表面張力が25 dyne/cmに満たないとインクの滲み及び印字品質の低下が発生し、又、インクジェットプリンターのプリントヘッドノズルからインク漏れが発生し、50 dyne/cmを超えるとインク乾燥速度が遅くなりすぎ、混合及びプリントヘッド汚れ等の発生やプリントヘッドノズルのインク供給不良が発生し、それによってインク吐出不良、印字品質の低下が発生する。上記表面張力は、好ましくは28～43 dyne/cmである。更に色調がマゼンタ、シアン、イエローの場合には、好ましくは、28～40 dyne/cm、更に好ましくは28～36 dyne/cm、更に好ましくは28～33 dyne/cm、色調がブラックの場合には28～40 dyne/cmがより好ましい。本発明の水系インクの表面張力を上記範囲内とするには、例えば、染料又は顔料の濃度を調整したり、ポリマー、例えばポリエステル又はポリエステルポリアミドの濃度や分子量を調整したり、各種界面活性剤等の表面張力調整剤等の添加剤を添加したり、使用する湿潤剤の内、インクの表面張力が25～50 dyne/cmとなる範囲内のものを選択する等の手段を用いればよい。尚、上記表面張力の測定方法は、後述する実施例において詳述する。

【0014】また、上記積(A)を上記特定の範囲内とする為には、インクの粘度は、20℃において0.5～8 cpsであることが好ましく、更に好ましくは1～5 cps、更に好ましくは1～3 cpsである。即ち、上記粘度が0.5 cpsに満たないとインクのにじみが顕著になり、又、インクジェットプリンターのプリントヘッドノズルからインク漏れが発生したりするので好ましくない。又、8 cpsを超えると、インクジェット用インクとしての粘度が高くなりすぎ、プリントヘッドへのインク供給が伴わず、吐出不良が発生し、かすれや印字品質の低下の問題が発生するので、上記範囲内とすることが好ましい。本発明の水系インクの粘度を上記範囲内とするためには、例えば、染料又は顔料の濃度を調整したり、ポリマー、例えばポリエステル又はポリエステルポリアミドの濃度や分子量を調整したり、各種界面活性剤等や表面張力調整剤等の添加剤を添加したり、使用する

る湿潤剤の内、インクの粘度が0.5~8cpsとなる範囲内のものを選択し、その使用量等を調整する等の手段を用いればよい。なお、上記粘度の測定方法は、後述する実施例において詳述する。

【0015】又、本発明の水系インクにおいて上記積(A)を特定の範囲内とするためには、インク中の記録剤として上記染料又は顔料を吸着させたポリマー、例えばポリエステル又はポリエステルポリアミドのサスペンションの平均粒子径は、0.005~0.5 μ mであることが好ましい。上記平均粒子径が0.005 μ mに満たないとインクの滲みが発生する場合があります。0.5 μ mを超えるとサスペンション自身の分散安定性が低下するおそれがあるので上記範囲内とすることが好ましい。上記平均粒子径は、0.005~0.3 μ mであることが好ましく、より好ましくは、0.005~0.2 μ m、更に好ましくは0.01~0.1 μ mであることによりサスペンション形成性及び安定性の点で良好な結果をもたらす。上記平均粒子径は、例えば、後述する転相乳化の条件を変えること等によって調整することができる。又、上記サスペンションの特に好ましい粒径分布状態は、下記の分布状態である。

(分布状態)

$d \leq 0.1 \mu\text{m}$ の粒径(d)の粒子が60~100%

$d \geq 0.5 \mu\text{m}$ の粒径(d)の粒子が0~10%

【0016】本発明の水系インクに用いられるポリマーは、後記式(1)で表わされるジオール成分から誘導される単位をポリマー鎖中に含むことが好ましい。

【0017】本発明の水系インクに用いられるポリマーは、JIS K 0070に基づく酸価が3~100KOHmg/gのポリマーが好ましい。上記酸価が3KOHmg/gに満たないと、染料又は顔料を安定に吸着させたサスペンションが得られない場合があります。100KOHmg/gを超えると、インクの耐水性及び定着性が劣る場合があるので、上記範囲内とすることが好ましい。より好ましくは、上記酸価は3~70KOHmg/g、更に好ましくは10~60KOHmg/g、更に好ましくは15~45KOHmg/g、更に好ましくは18~37KOHmg/gであることがサスペンション形成性及び安

定性が向上する点で良好な結果をもたらす。

【0018】また、上記ポリマーは、DSC(示差走査熱量計)により測定されるT_g(ガラス転移点)がインクジェット方式が圧電素子を用いた方式では20℃以上、インクジェット方式が熱エネルギーを用いた方式では30℃以上であることが好ましく、特に圧電、熱エネルギーの両方式にかかわらず、40℃以上150℃以下であることがより好ましく、更に好ましくは50~150℃である。T_gが上記条件未満の場合、本発明の水系インクを例えばインクジェットプリンタで用いた場合に上記ポリマーがプリンタのノズル内で固化し、ノズルの詰まりが起こる場合がある。また、本発明の水系インクを用いて印刷された紙を重ね置きするとインクの紙写りが起こる場合がある。

【0019】本発明の水系インクに用いられるポリマーは、特に制限されないが、ポリエステル、ポリエステルアミド、ポリ(メタ)アクリル酸及びその誘導体、スチレンー(メタ)アクリル系モノマー共重合体等を挙げる事ができる。なかでもポリエステル及びポリエステルアミドが好ましい。

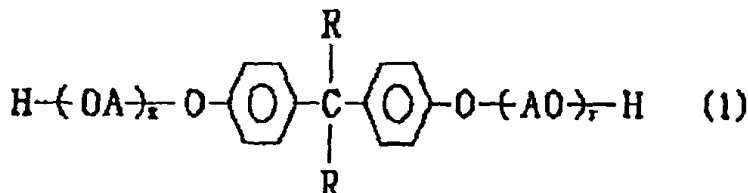
【0020】次に、本発明の水系インクに好ましく用いられる上記ポリエステル及び上記ポリエステルポリアミドについて説明する。

【0021】上記ポリエステル及び上記ポリエステルポリアミドとしては、染料又は顔料を吸着し得るミセルを形成し得るものが好ましいが、染料又は顔料を封入し得るミセルを形成し得るものであっても、本発明の効果を損なわない範囲で特に制限無く用いることができる。

【0022】上記ポリエステルは、特に制限されないが、例えば下記式(1)で表されるジオール成分(以下、(a)成分という)と、二価以上の多価カルボン酸、その酸無水物及びその低級アルキルエステルからなる群から選ばれる1種以上の酸成分(以下、(b)成分という)とを共縮重合して得られたものであることが好ましい(以下、このポリエステルを、ポリエステル(A)という)。

【0023】

【化2】



(式中、Rは、炭素数1~4の低級アルキル基を示し、Aは炭素数2~4のアルキレン基、例えば、エチレン又はプロピレン基を示し、x及びyは同一の又は異なる1以上の整数を示し、かつx+yの平均値は2~7である。)

【0024】上記(a)成分である、上記式(1)で表されるジオール成分について説明すると、該ジオール成分は特に制限されるものではないが、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物、好ましくはビスフェノールAのエチレンオキシド又はプロピレンオキシド付加物

であり、具体的には、ポリオキシプロピレン(2.2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.0)-ポリオキシエチレン(2.0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等を好ましく用いることができる。

【0025】次に、上記(b)成分である、上記酸成分について説明すると、該酸成分としては特に制限されるものではないが、例えば上述の通り二価以上の多価カルボン酸、その酸無水物及びその低級アルキルエステルからなる群から選ばれる1種以上が用いられる。

【0026】上記二価以上の多価カルボン酸としては、二価のカルボン酸及び三価以上のカルボン酸が用いられる。上記二価のカルボン酸としては、特に制限されるものではないが、例えばマレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、n-ドデセニルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸、イソドデシルコハク酸、n-オクテニルコハク酸、n-オクチルコハク酸、イソオクチルコハク酸、ダイマー酸、イソオクチルコハク酸等が好ましく用いられる。一方、三価以上のカルボン酸としては、特に制限されるものではないが、例えば1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、無水トリメリット酸、エンボール三量体酸等が好ましく用いられる。また、これら二価以上の多価カルボン酸の低級アルキルエステルとしては、好ましくは炭素数1~4のアルキルエステルが用いられる。就中、上記多価カルボン酸として、マレイン酸、フマル酸、

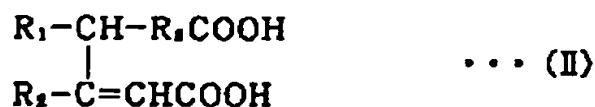
酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、ダイマー酸等の二価のカルボン酸、又は1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、無水トリメリット酸を用いることが好ましい。

【0027】また、上記ポリエステルは、上記式(1)で表されるジオール成分(即ち、上記(a)成分)と、ダイマー酸(以下、(b)'成分という)と、ダイマー酸以外の二価以上の多価カルボン酸、その酸無水物及びその低級アルキルエステルからなる群から選ばれる1種以上の成分(以下、(b)"成分という)とを共縮重合して得られたものも好ましい(以下、このポリエステルを、ポリエステル(B)という)。

【0028】上記ポリエステル(B)において用いられる上記(a)成分としては、上記ポリエステル(A)において用いられるものと同様のものが挙げられる。また、上記(b)'成分である、上記ダイマー酸について説明すると、本明細書において「ダイマー酸」とは不飽和脂肪酸の2分子の重合反応により合成される物質をいう。上記ダイマー酸としては、例えば、下記式(I)及び(II)で表される非環式ダイマー酸、下記式(III)、(IV)及び(V)で表される環式ダイマー酸、並びに下記式(VI)及び(VII)で表される二環式ダイマー酸を用いることができる。上記ポリエステルにおける共縮重合成分として上記ダイマー酸を用いることにより、サスペンションの形成性及び安定性が向上すると共に、染料及び顔料の封入量が向上する。上記ダイマー酸は、それぞれ単独で用いてもよく、又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、上記ダイマー酸としては、市販品も使用することができる。そのような市販品は、一般的に、下記式(I)及び(II)で表される非環式ダイマー酸、下記式(III)、(IV)及び(V)で表される環式ダイマー酸、並びに下記式(VI)及び(VII)で表される二環式ダイマー酸の複合混合物からなり、例えば、ユニオンキャップ製のユニダイム22(商品名、非環式リッチタイプ)や、播磨化成製のハリダイマー250K(商品名、環式・二環式リッチタイプ)等を挙げることができる。

【0029】

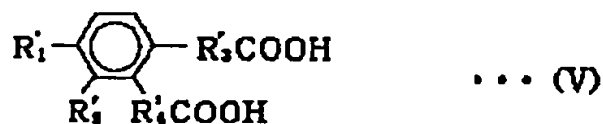
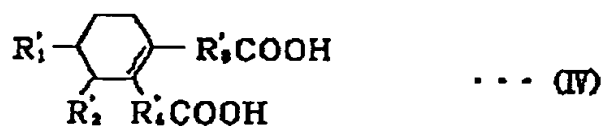
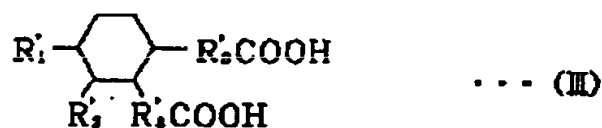
【化3】

非環式ダイマー酸

(式中、 R_1 及び R_2 は同一の又は異なるアルキル基を示し、 R_3 及び R_4 は同一の又は異なるアルキル基を示し、 $R_1 \sim R_4$ における炭素原子数の総和は31である。)

【0030】

【化4】

単環式ダイマー酸

(式中、 R'_1 及び R'_2 は同一の又は異なるアルキル基を示し、 R'_3 及び R'_4 は同一の又は異なるアルキル基を示し、 $R'_1 \sim R'_4$ における炭素原子数の総和は30である。)

【0031】

【化5】

環式ダイマー酸



... (VI)



... (VII)

(式中、 R_1 及び R_2 は同一の又は異なるアルキル基を示し、 R_3 及び R_4 は同一の又は異なるアルキル基を示し、 $R_1 \sim R_4$ における炭素原子数の総和は24である。)

【0032】上記ダイマー酸のうち、非環式ダイマー酸を用いることが、サスペンションの形成性及び安定性向上の点から好ましく、特に式(1)で表されるダイマー酸を用いることが好ましい。

【0033】また、上記ポリエステル(B)において用いられる上記(b)成分としては、上記ポリエステル(A)において用いられる上記(b)成分として例示したもののうちから、ダイマー酸を除いたものを用いることができる。

【0034】上記ポリエステル(B)中における、上記(a)成分と上記(b)成分と上記(b)'成分とのモル比は、該ポリエステル(B)の酸価、数平均分子量及びTg等の値にもよるが、Tgが20℃以上となる範囲内で上記成分を自由に組み合わせて選択してよい。特に成分比の好ましい例としては、上記(b)'成分は、上記(a)成分1モルに対して、0.05~0.7モルであることが好ましく、0.1~0.5モルであることが更に好ましい。一方、上記(b)成分は、上記(a)成分1モルに対して、0.6~1.2モルであることが好ましく、0.8~1.1モルであることが更に好ましい。

【0035】上記ポリエステルポリアミドは特に制限されるものではないが、例えば、上記式(1)で表されるジオール成分(即ち、上記(a)成分)と、二価以上の多価カルボン酸、その酸無水物及びその低級アルキルエステルからなる群から選ばれる1種以上の酸成分(即ち、上記(b)成分)と、アミン誘導体(以下、(c)成分という)とを共縮重合して得られたものであることが好ましい。

【0036】上記ポリエステルポリアミドにおいて用いられる上記(a)成分としては特に制限されるものではないが、例えば、上記ポリエステル(A)及び上記ポリエステル(B)において用いられるものと同様のものが

挙げられる。また、上記ポリエステルポリアミドにおいて用いられる上記(b)成分としては、上記ポリエステル(A)において用いられるものと同様のものが挙げられる。

【0037】上記ポリエステルポリアミドにおいて用いられる、上記(c)成分である上記アミン誘導体としては、上記(a)成分及び上記(b)成分と共縮重合可能なアミン類であれば、特に制限なく用いることができる。そのようなアミン類としては、例えば、エチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、イミノビスプロピルアミン、フェニレンジアミン、キシリレンジアミン及びトリエチレントトラミン等のポリアミン；6-アミノカプロン酸及びε-カプロラクタム等のアミノカルボン酸類；並びにプロパノールアミン等のアミノアルコール等が挙げられる。

【0038】上記ポリエステルポリアミド中における、上記(a)成分と上記(b)成分と上記(c)成分とのモル比は、該ポリエステルポリアミドの酸価、数平均分子量及びTg等の値にもよるが、上記(b)成分は、上記(a)成分1モルに対して、0.6~1.2モルであることが好ましく、0.8~1.1モルであることが更に好ましい。一方、上記(c)成分は、上記(a)成分1モルに対して、0.05~0.7モルであることが好ましく、0.1~0.5モルであることが更に好ましい。

【0039】上記ポリエステル及び上記ポリエステルポリアミドにおいては、例えば共縮重合の際における各共縮重合成分(上記成分(a)、(b)、(b)'、(b)''及び(c))の添加比率を変えたり、カルボン酸エステルを用いたり、一価のアルコールで酸を封鎖したりすることによって上記酸価、Tg、及び数平均分子量等を調整することができる。また、上記共縮重合の方

法に特に制限は無く、公知の方法が用いられる。

【0040】更に、上記ポリエステル及び上記ポリエステルポリアミドは、その数平均分子量（ゲルパーミエーションクロマトグラフィーでポリスチレン換算する）が、好ましくは500～100000、より好ましくは1000～50000、更に好ましくは1500～30000、更に好ましくは2000～15000であることが、プリンタヘッドへの焦げ付きや印刷後のインクの耐水性及び定着性、並びにサスペンションの形成性の点から好ましい。

【0041】本発明の水系インクにおいては、上記ポリエステル及び上記ポリエステルポリアミドは、該インク中に1～50重量%配合されることが好ましく、2～30重量%配合されることが更に好ましい。上記ポリエステル及び上記ポリエステルポリアミドの配合量が1重量%に満たないと、印字濃度が不十分であり、50重量%を超えると、サスペンションのインクとしての保存安定性が低下したり、特にインクジェットプリンタで用いるときにノズル先端部でのインク蒸発に伴うインクの増粘やサスペンションの凝集が起こることによってプリンタヘッドの目詰まりが起こる場合があるので、上記範囲内とすることが好ましい。

【0042】次に、上記ポリエステル及び上記ポリエステルポリアミドのミセルによって吸着される染料及び顔料について説明する。上記染料としては、上記ポリエステル及び上記ポリエステルポリアミドによって吸着され得る染料であれば特に制限無く用いることができ、例えば、油性染料、分散染料、直接染料、酸性染料及び塩基性染料等を挙げることができるが、良好な封入性の観点から油性染料及び分散染料を用いることが特に好ましい。上記分散染料としては、以下に限定されるものではないが、特に好ましい具体例としては、C. I. ディスパーズイエロー5、42、54、64、79、82、83、93、99、100、119、122、124、126、160、184：1、186、198、199、204、224及び237；C. I. ディスパーズオレンジ13、29、31：1、33、49、54、55、66、73、118、119及び163；C. I. ディスパーズレッド54、60、72、73、86、88、91、92、93、111、126、127、134、135、143、145、152、153、154、159、164、167：1、177、181、204、206、207、221、239、240、258、277、278、283、311、323、343、348、356及び362；C. I. ディスパーズバイオレット33；C. I. ディスパーズブルー56、60、73、87、113、128、143、148、154、158、165、165：1、165：2、176、183、185、197、198、201、214、224、225、257、266、267、287、35

4、358、365及び368；並びにC. I. ディスパーズグリーン6：1及び9等が挙げられる。

【0043】上記油性染料としては、以下に限定されるものではないが、特に好ましい具体例としては、例えば、C. I. ソルベント・ブラック3、7、27、29及び34；C. I. ソルベント・イエロー14、16、19、29、56、82及び162；C. I. ソルベント・レッド1、3、8、18、24、27、43、51、72、73、132及び218；C. I. ソルベント・バイオレット3；C. I. ソルベント・ブルー2、11及び70；C. I. ソルベント・グリーン3及び7；並びにC. I. ソルベント・オレンジ2等が挙げられる。上記直接染料としては、以下に限定されるものではないが、特に好ましい具体例としては、例えば、C. I. ダイレクト・ブラック19などが挙げられる。上記酸性染料としては、以下に限定されるものではないが、特に好ましい具体例としては、例えば、C. I. アシッド・ブラック2及び52；C. I. アシッド・イエロー23；C. I. アシッド・レッド51、87及び92；並びにC. I. アシッド・ブルー1、9及び74などが挙げられる。上記塩基性染料としては、以下に限定されるものではないが、特に好ましい具体例としては、例えば、C. I. ベーシック・イエロー2及び11；C. I. ベーシック・レッド1及び13；C. I. ベーシック・バイオレット1、3、7及び10；並びにC. I. ベーシック・ブルー5、7、9及び26などが挙げられる。

【0044】本発明に用いられる染料は、後述する転相乳化によって上記ポリエステル及び上記ポリエステルポリアミドに効率的に吸着される観点から、溶剤、例えば、ケトン系溶剤に20g/1以上溶解することが好ましく、100～600g/1溶解することが更に好ましい。

【0045】一方、本発明の水系インクに用いられる顔料としては、上記ポリエステルによって吸着され得る顔料であれば特に制限無く用いることができる。例えば、アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料等のアゾ顔料や、フタロシアニン顔料、ペリレン及びペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロニ顔料等の多環式顔料や、塩基性染料型レーキ、酸性染料型レーキ等の染料レーキや、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、昼光蛍光顔料等の有機顔料、酸化チタン、酸化鉄系、カーボンブラック系等の無機顔料が挙げられる。また、カラーインデックスに記載されていない顔料であっても水相に分散可能なら、いずれも使用できる。更に、上記顔料を界面活性剤や高分子分散剤等で表面処理したものや、グラフトカーボン等も勿論使用可能である。上記顔料のうち、特に、アゾ顔料、フタロシアニン顔料、アントラ

キノン顔料、カーボンブラック系顔料を用いることが好ましい。

【0046】本発明においては、上記染料及び顔料をそれぞれ単独で用いてもよく、或いは両者を組み合わせて用いても良い。両者を組み合わせて用いる場合には、染料と顔料との混合比(重量)は、前者：後者＝10：90～90：10の範囲で自由に選択して良い。なお、本明細書において、「顔料」とは、水や溶剤、油などに不溶の微粒子状の固体をいい、これに対して、「染料」とは、水や溶剤に溶解した状態で染色されるものをいう。

(カラーケミカル事典1988年3月第1刷、(株)シーエムシー、有機合成化学協会編、P45以降参照)。

【0047】上記染料又は顔料は、本発明の水系インク中に1～30重量%配合されることが好ましく、1.5～25重量%配合されることが更に好ましい。上記染料又は顔料の配合量が1重量%に満たないと印字濃度が不十分であり、30重量%を超えて使用しても印字濃度の大幅な向上が図れず、また、サスペンションの粒子径の経時安定性が低下し、平均粒子径増大の傾向があるので、上記範囲内とすることが好ましい。

【0048】本発明の水系インクは、水を媒体とし、上記染料又は顔料を吸着させたポリエステル又はポリエステルポリアミドのサスペンションを含有するのに加えて、従来公知の各種添加剤、例えば多価アルコール類のような湿潤剤、分散剤、シリコーン系等の消泡剤、カチオン、アニオンあるいはノニオン系の各種界面活性剤等の表面張力調整剤、クロロメチルフェノール系等の防曇剤及び/又はEDTA等のキレート剤、又、亜硫酸塩等の酸素吸収剤等を含有してもよい。

【0049】また、本発明の水系インクの調製に際しては、粗大粒子を除去することが好ましい。例えば、混合後のインクをフィルターにより加圧濾過したり或いは遠心分離器で処理して、好ましくは2 μ m以上、更に好ましくは1 μ m以上、一層好ましくは0.5 μ m以上の粒子を除去することにより、目詰まりのないインクが得られる。

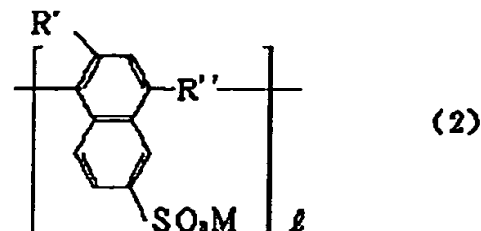
【0050】ここで、上記湿潤剤としては、特に制限されるものではないが、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール及びポリエチレングリコール等のグリコール類；グリセリン；ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、メチルカルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、ジエチルカルビトール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、及びプロピレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールのエー

テル類、アセテート類；チオジグリコール；N-メチル-2-ピロリドン；1, 3-ジメチルイミダゾリジノン；トリエタノールアミン；ホルムアミド；ジメチルホルムアミド等の含窒素化合物類、ジメチルスルホキシドの一種又は二種以上を使用することができる。これらの湿潤剤の配合量に特に制限はないが、本発明の水系インク中に好ましくは0.1～50重量%配合することができ、更に好ましくは0.1～30重量%配合することができる。

【0051】また、上記分散剤としては、特に制限されるものではないが、例えば、アニオン界面活性剤として、高級脂肪酸塩、高級アルキルジカルボン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルキルスルホン酸塩、高級脂肪酸とアミノ酸の縮合物、スルホ琥珀酸エステル塩、ナフテン酸塩等、カチオン界面活性剤として、脂肪族アミン塩、第4級アンモニウム塩、スルホニウム塩、ホスフォニウム塩等、両性界面活性剤として、ベタイン型化合物等、ノニオン界面活性剤として、ポリオキシエチレン化合物の脂肪酸エステル型、ポリエチレンオキサイド縮合型等が挙げられ、使用に際しては、これらの一種又は二種以上を用いることができる。また、高分子分散剤として、ゼラチン、カゼイン等のタンパク質、アラビアゴム等の天然ゴム、サポニン等のグルコキシド、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、リグニンスルホン酸塩、セラック等の天然高分子、ポリアクリル酸塩、スチレン-アクリル酸共重合体塩、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体塩、スチレン-マレイン酸共重合体塩、 β -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩、ポリリン酸等の陰イオン性高分子、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール等の非イオン性高分子等が挙げられ、使用に際しては、これらの一種又は二種以上を用いることができる。就中、下記式(2)で表される化合物を用いることが、サスペンションの平均粒子径を小さくし得る点から特に好ましい。

【0052】

【化6】

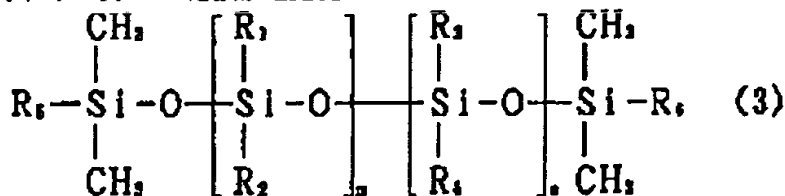


(式中、R' は水素原子、炭素数1～10の炭化水素基又は水酸基を示し、R'' は炭素数1～5の炭化水素基を示し、Mは一価のカチオンを示し、lは1～1000の整数を示す。)

【0053】上記式(2)において、R' は水素原子、炭素数1~10の炭化水素基又は水酸基を示し、好ましくは、水素原子が用いられる。また、R'' は炭素数1~5の炭化水素基を示し、好ましくは、メチレン基が用いられる。また、Mは価数のカチオンを示し、好ましくは、ナトリウム及びカリウム等のアルカリ金属のイオンが用いられる。また、lは1~1000の整数を示し、好ましくは100~800である。また、上記式(2)で表される化合物は、そのHLB値が5~15であることが、分散剤としての効果が現れ、サスペンションの平均粒子径の増大抑制効果がある点から好ましい。

【0054】上記式(2)で表される化合物としては市販品も使用することができる。そのような市販品としては、例えば花王(株)製の分散剤デモールSNB, M S, N, SSL, ST, P(商品名)が挙げられる。

【0055】上記式(2)で表される化合物の配合量に



(式中、R1、R2、R3及びR4は同一の又は異なるC1~C10のアルキル基又はアリール基を示し、R5及びR6は同一の又は異なるC1~C10のアルキル基、アリール基、水酸基、アミノ基、カルボキシ基又はエポ

特に制限はないが、本発明の水系インク中に、0.01~10重量%配合されることが好ましい。該化合物の配合量が0.01重量%に満たないとサスペンションの小粒子径化が困難であり、10重量%を超えるとサスペンションの平均粒子径が増大したりサスペンション安定性が低下し、ゲル化するおそれがあるので、上記範囲内とすることが好ましい。更に好ましくは、上記式(2)で表される化合物の配合量は、本発明の水系インク中に、0.1~1重量%である。

【0056】また、上記消泡剤としては、特に制限されないが、下記式(3)で表される化合物、就中、下記式(4)で表される化合物を用いることが、インク調製の際における泡の発生の抑制及びインクの表面張力の調整の点から特に好ましい。

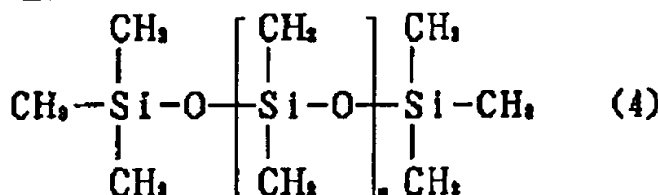
【0057】

【化7】

キシ基を示し、m及びnは同一の又は異なる0~1000、好ましくは1~1000の整数を示す。)

【0058】

【化8】



(式中、mは0~1000、好ましくは1~1000の整数を示す。)

【0059】上記式(3)においてR1、R2、R3及びR4は好ましくは同一の又は異なるC1~C5の低級アルキル基又はフェニル基であり、m及びnは、好ましくは10~100の整数であり、R5及びR6は好ましくは同一の又は異なるC1~C5の低級アルキル基又はフェニル基である。

【0060】上記式(3)又は(4)で表される化合物としては市販品も使用することができる。そのような市販品としては、例えば信越シリコン社製のKF96、66、69、KS68、604、607A、602、603、KM73、73A、73E、72、72A、72C、72F、82F、70、71、75、80、83A、85、89、90、68-1F、68-2F(商品名)等が挙げられる。

【0061】上記式(3)又は(4)で表される化合物の配合量に特に制限はないが、本発明の水系インク中

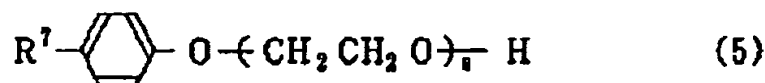
に、0.001~2重量%配合されることが好ましい。該化合物の配合量が0.001重量%に満たないとインク調製時に泡が発生し易く、又、インク内での小泡が除去が難しく、2重量%を超えると泡の発生は抑えられるものの、印字の際、インク内でハジキが発生し印字品質の低下が起こる場合があるので、上記範囲内とすることが好ましい。更に好ましくは、上記式(3)又は(4)で表される化合物の配合量は、本発明の水系インク中に、0.005~0.5重量%である。

【0062】また、上記表面張力調整剤としては、上述のシリコン系消泡剤や、カチオン、アニオン或いはノニオン系の各種界面活性剤を使用することができる。特に、上記式(3)又は(4)で表されるシリコン系消泡剤や、下記式(5)で表されるアルキルフェノールのエチレンオキシド化合物、下記式(6)で表されるアセチレングリコールのエチレンオキシド付加物を用いることが泡の発生の抑制、インクの表面張力の調整のしやすさ、及びインク吐出性、にじみが少ない、印字濃度

ムラがない等の点で好ましい。

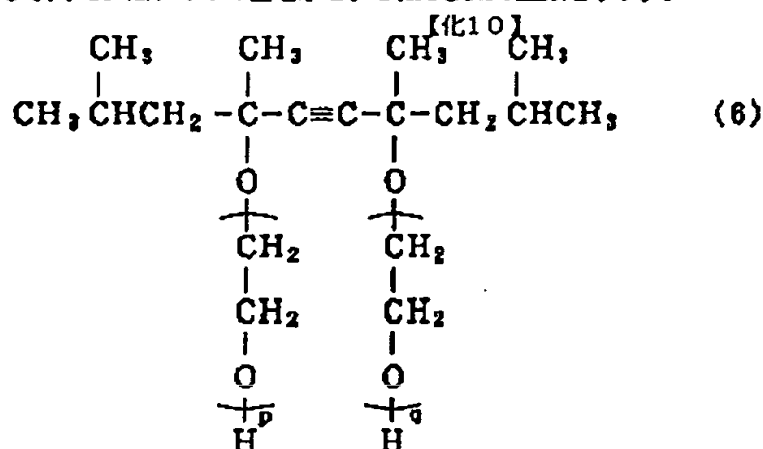
【0063】

【化9】



【0064】

(式中、 R^7 はアルキル基を示し、 s は1以上の整数を示す。)



(式中、 p 及び q は同一の又は異なる1以上の整数を示す。)

【0065】上記表面張力調整剤の使用に際しては、これらの化合物の一種又は二種以上を用いることができ、本発明の水系インク中に0.005~15重量%配合することが望ましい。該配合量が、0.005%に満たないと、上記特性を発現することができないことがあり、15重量%を超えると、反対にじみや印字濃度ムラ等が発生して印字品質が低下したり、インクの液安定性が低下することがあるので、上記範囲内とすることが望ましい。

【0066】本発明の水系インクは、特にインクジェット記録用水系インクとして有用である。この場合、上記水系インクは、圧電式及び熱ジェット式のインクジェットプリンターの何れにも使用することができる。

【0067】次に、本発明の水系インクの好ましい製造方法について上記ポリエステル(A)を用いた場合を例にとり説明する。本発明の水系インクは、いわゆる転相乳化によって好ましく製造される。

【0068】ここで、転相乳化は、上記式(1)で表されるジオール成分(即ち、上記(a)成分)と、二価以上の多価カルボン酸、その酸無水物及びその低級アルキルエステルからなる群から選ばれる1種以上の酸成分(即ち、上記(b)成分)とを共縮重合して得られるポリエステル(A)(好ましくは、酸価が3~100KOHmg/g)を、染料又は顔料と共に溶剤に添加し、中和剤を加えて該ポリエステル(A)中のカルボキシル基をイオン化し、次いで水を加えた後、上記溶剤を留去して水系に転相することからなる。

【0069】まず、上記ポリエステル(A)を、染料又は顔料と共に溶剤に添加する。この場合、該ポリエステル(A)は、該溶剤100重量部に対して、5~50重量部添加することがサスペンション形成の点から好ましい。上記溶剤としては、特に制限されるものでないが例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソプロピルケトン等のケトン系溶剤が挙げられ、これらのうちメチルエチルケトンが好ましく用いられる。

【0070】次に、上記ポリエステル(A)と、上記染料又は顔料と、上記溶剤との混合液に中和剤を加える。これにより、該ポリエステル(A)中のカルボキシル基をイオン化する。該中和剤としては、該ポリエステル(A)中のカルボキシル基をイオン化し得るものであれば特に制限無く用いることができる。そのような中和剤としては、例えばアンモニア水、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム等の一価の無機塩のアルカリ水溶液、アリルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、3-エトキシプロピルアミン、ジイソブチルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、トリ- n -オクチルアミン、 t -ブチルアミン、 sec -ブチルアミン、プロピルアミン、メチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、 n -プロパノールアミン、ブタノールアミン、2-アミノ-4-ペンタノール、2-アミノ-3-ヘキサノール、5-アミノ-4-オクタノール、

3-アミノ-3-メチル-2-ブタノール、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソプロパノールアミン、ネオペンタノールアミン、ジグリコールアミン、エチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 9-ジアミノノナン、1, 12-ジアミノドデカン、二量体脂肪酸ジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、N-アミノプロピルピペラジン、N-アミノプロピルジピペリジプロパン、ピペラジン等のアミン類等を挙げることができる。特に、上記中和剤として水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、トリエチルアミン及

びジメチルエタノールアミンを用いると得られるサスペンションの粒子径がより小粒子径化し且つサスペンションの安定性が一層向上するので好ましい。就中、上記中和剤として水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムを用いると得られるサスペンションの耐熱性も向上するのでより好ましい。上記中和剤の使用量は、少なくとも上記ポリエステル(A)中のカルボキシル基をイオン化できる量であれば良い。例えば、特に好ましい中和剤の使用量の範囲としては、下記数式(1)で計算される値をF(g)としたときに、 $0.8 \times F(g) \sim 1.5 \times F(g)$ を満足する範囲である。

【0071】

【数1】

$$F(g) = \frac{\text{ポリマー酸価} \times \text{中和剤の分子量} \times \text{ポリマー使用量}(g)}{56100} \quad \text{数式(1)}$$

【0072】上記中和剤の添加後、上記混合液に水を加えて転相を起こさせる。これにより、ポリエステル(A)のサスペンションが水相中に生じる。加える水の量は、上記混合液100重量部に対して100~300重量部であることが好ましい。この場合、水に上記式(2)で表される化合物を添加したものを、上記混合液に添加すると、サスペンションの平均粒子径を小さくすることができるので好ましい。また、水に上記式(3)又は(4)で表される化合物を添加したものを、上記混合液に添加すると、泡の発生を抑制することができ、更には表面張力を調整することができるので好ましい。上記式(2)で表される化合物の添加量は、上述の通り最終的に得られるインク中に0.01~10重量%となるような量であることが好ましい。一方、上記式(3)又は(4)で表される化合物の添加量は、上述の通り最終的に得られるインク中に0.001~2重量%となるような量であることが好ましい。

【0073】転相が完了した後、系を減圧下に加熱することにより、上記混合液中の上記溶剤を除去すると共に、所定量の水を除去することにより、所望の濃度を有する、染料又は顔料を吸着させたポリエステル(A)のサスペンションが得られる。

【0074】以上、本発明の水系インクの好ましい製造方法を上記ポリエステル(A)を用いた場合を例にとり説明したが、上記方法において上記ポリエステル(A)に代えて、上記ポリエステル(B)又は上記ポリエステルポリアミドを用いることにより、染料又は顔料を吸着させた該ポリエステル(B)又は該ポリエステルポリアミドのサスペンションからなる水系インクが得られる。又、これらのサスペンション及び最終的な水系インクのpHとしては、サスペンションの安定性を確保する為にpH=5~12となるように調整することが好ましい。

【0075】本発明の水系インクは、上述の通りインクジェット記録用水系インクとして特に有用であるが、そ

の他のインクとして、例えば、一般の万年筆、ボールペン、サインペン等の筆記具用のインクとしても使用可能である。

【0076】

【実施例】次に、実施例により、本発明の水系インクの有効性を例示する。しかしながら、本発明は、かかる実施例に制限されるものでないことはいうまでもない。

【0077】(実施例1)ポリオキシプロピレン(2, 2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン1050g、マレイン酸350g、ハイドロキノン1.5gをガラス製2リットルの4つロフラスコに入れ、温度計、ステンレス製撹拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管をこれに取りつけた。マントルヒーター中で、窒素気流下にて210℃にて撹拌しつつ反応せしめた。重合度はASTM E28-67に準ずる軟化点より追跡を行い、軟化点が93℃に達した時反応を終了した。得られたポリエステル(ポリエステル(A))は淡黄色の固体であり、DSCによるT_gは56.5℃であった。また、JIS K 0070に基づく該ポリエステルの酸価は31.2KOHmg/gであり、数平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーでポリスチレン換算)は3,100であった。次に、上記ポリエステル150g、油性染料(オリエント化学製、OIL BLACK860)45g、及びメチルエチルケトン500gをセパラブルフラスコに入れ、フラスコ内をN₂置換後、撹拌して上記ポリエステル及び油性染料をメチルエチルケトンに完全溶解させた。引き続き、ジメチルエタノールアミン8.18gを加えて上記ポリエステル中のカルボキシル基をイオン化した。更に、花王(株)製デモールN(分散剤、HLB値8.51)3gを含有するイオン交換水960gを滴下して撹拌した後、減圧下で40℃に加熱してメチルエチルケトンを除去し、染料を吸着させたポリエステルのサスペンション(平均粒径: 0.02μm)の20重量%水系インクを得た。

【0078】(実施例2) 実施例1におけるマレイン酸の代わりにイタコン酸と無水トリメリット酸との2:1混合物を用いる以外は実施例1と同様の操作によりポリエステル(ポリエステル(A))を得た(酸価; 33.0 KOHmg/g、Tg; 54.8℃、数平均分子量3400)。このポリエステルを用いて、中和アミンとして、ジメチルエタノールアミンの代わりにトリエチルアミン12.50gを用いる以外は、実施例1と同様の操作により染料(オリアント化学製、OIL SCARLET 308)を吸着させたポリエステルのサスペンション(平均粒径; 0.07 μ m)の20重量%水系インクを得た。

【0079】(実施例3) 実施例1における花王(株)製デモールN(分散剤、HLB値8.51)3gを含有するイオン交換水960gに更に信越シリコン製KM-71(消泡剤)0.15gを添加して用いる以外は実施例1と同様の操作により染料(オリアント化学製、OIL PINK 312)45gを吸着させたポリエステルのサスペンション(平均粒径; 0.03 μ m)の15重量%水系インクを得た。

【0080】(実施例4) ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン1050g、ダイマー酸(ユニダ임 22、ユニオンキャップ製)168g、フマル酸250g、無水トリメリット酸115g、ハイドロキノ1.5gをガラス製2リットルの4つ口フラスコに入れ、温度計、ステンレス製撹拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管をこれに取り付けた。マントルヒーター中で、窒素気流下にて210℃にて撹拌しつつ反応せしめた。重合度はASTME28-67に準ずる軟化点より追跡を行い、軟化点が105℃に達した時反応を終了した。得られたポリエステル(ポリエステル(B))は淡黄色の固体であり、DSCによるTgは52.0℃であった。また、JISK0070に基づく該ポリエステルの酸価は37.1 KOHmg/gであり、数平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーでポリスチレン換算)は3000であった。次に、上記ポリエステル150g、油性染料(オリアント化学製、OIL Yellow 129)40g、及びメチルエチルケトン500gをセパラブルフラスコに入れ、フラスコ内をN₂置換後、撹拌して上記ポリエステル及び油性染料をメチルエチルケトンに完全溶解させた。引き続き、水酸化ナトリウム4.37gを加えて上記ポリエステル中のカルボキシル基をイオン化した。更に、イオン交換水960gを滴下して撹拌した後、減圧下で40℃に加熱してメチルエチルケトンを除去し、染料を吸着したポリエステルの

サスペンション(平均粒径; 0.04 μ m)の20重量%水系インクを得た。

【0081】(実施例5) 実施例4におけるイオン交換水960gに代えて、花王(株)製デモールN(分散剤、HLB値8.51)3gを含有するイオン交換水960gを用いる以外は実施例4と同様の操作により染料(BASF Neopem Yellow075)40gを吸着させたポリエステルのサスペンション(平均粒径; 0.01 μ m)の20重量%水系インクを得た。

【0082】(実施例6) ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン1050g、フマル酸250g、無水トリメリット酸115g、6アミノカブロン酸40g、ハイドロキノ1.5gをガラス製2リットルの4つ口フラスコに入れ、温度計、ステンレス製撹拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管をこれに取り付けた。マントルヒーター中で、窒素気流下にて220℃にて撹拌しつつ反応せしめた。重合度はASTM E28-67に準ずる軟化点より追跡を行い、軟化点が108℃に達した時反応を終了した。得られたポリエステルポリアミドは淡黄色の固体であり、DSCによるTgは55.6℃であった。また、JISK0070に基づく該ポリエステルポリアミドの酸価は38.5 KOHmg/gであり、数平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーでポリスチレン換算)は3200であった。次に、上記ポリエステルポリアミド150g、油性染料(オリアント化学製、VALIFAST BLUE 2606)40g、及びメチルエチルケトン500gをセパラブルフラスコに入れ、フラスコ内をN₂置換後、撹拌して上記ポリエステルポリアミド及び油性染料をメチルエチルケトンに完全溶解させた。引き続き、トリエチルアミン14.58gを加えて上記ポリエステルポリアミド中のカルボキシル基をイオン化した。更に、イオン交換水960gを滴下して撹拌した後、減圧下で40℃に加熱してメチルエチルケトンを除去し、染料を吸着したポリエステルポリアミドのサスペンション(平均粒径; 0.06 μ m)の20重量%水系インクを得た。

【0083】(実施例7) 実施例6におけるイオン交換水960gに代えて、花王(株)製デモールN(分散剤、HLB値8.51)3gを含有するイオン交換水960gを用い実施例9と同様の操作により顔料(三菱化成製、カーボンブラック MA-100)を吸着させたポリエステルポリアミドのサスペンション(平均粒径; 0.05 μ m)の20重量%水系インクを得た。

【0084】(実施例8) 下記成分を配合し、インク作製した後、

・カーボンブラック(三菱化成製、MA-100)	200g
・スチレン-無水マレイン酸共重合体 (酸価; 130、分子量; 1万)	30g
・エタノールアミン	40g

・ジエチレングリコール	200g
・グリセリン	50g
・イオン交換水	420g
・ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル (エマルゲン985、花王製)	30g

ダイノミルを用いて、以下の条件で分散処理を行った。

- ・粉砕メディア ; チタニアビーズ
- ・粉砕メディアのサイズ ; $\phi 0.8\text{mm}$
- ・粉砕メディアの充填率 ; 80%
- ・吐出速度 ; 100g/min

・実施例1で得られたポリエステル系のサスペンションの水系インク

	85g
・エタノールアミン	2g
・ジエチレングリコール	10g
・グリセリン	2.5g
・アセチレノールEL	0.5g

上記の成分を混合し、得られた分散液を5ミクロンのフィルターによって濾過し、ゴミ及び粗大粒子を除去してインクジェット用インクを得た。得られたインクジェット用インクの20℃における表面張力、粘度及び平均粒径を下記の方法により測定し、式(A)の値を計算した。その結果を表1に示す。このインクを用い、市販のキャノン製マイクロバブルジェットプリンター(型番BJ-10VL)で印字し、インク吐出量、印字濃度、にじみ、定着性、耐水性及び目詰まり防止性を下記の方法で評価した。その結果を表1に示す。

【0086】<表面張力>協和界面科学(株)製の自動表面張力計(CBVP-Z型)によりインクの表面張力を測定。

<粘度>(株)東京計器製のE型粘度計(VISCON IC ELD)又は、(株)ニッカトール東京支社製の回転振動式粘度計(ビスコメイト VM-100)により、インクの粘度を測定。

<平均粒径、粒径分布>COULTER Model N4SDにより、インクの平均粒径、粒径分布を測定。又、電子顕微鏡(TEM、SEM)にて、直接粒子を観察して粒子径を測定し、平均粒径、粒径分布を測定。

<インク吐出量>印字は、PPC用再生紙(日本加工製紙(株)社製)を用いてベタ印字を行い、印字前と印字後のインクカートリッジの重量を測定し、その変化量からインク吐出量を算出した。

<印字濃度>印字は、PPC用再生紙(日本加工製紙(株)社製)を用いてベタ印字を行い、室内にて24時間自然乾燥させた後、その光学濃度をマクベス濃度計RD918(マクベス社製)で測定した。

<にじみ>PPC用再生紙(日本加工製紙(株)社製)に英数字を印字し、1時間以上放置した後、顕微鏡及び目視で文字のシャープさや文字より発生するヒゲ状のにじみの度合を評価した。

・パス回数 ; 8回

更に、遠心分離処理(10000RPM、15分間)により、ゴミ及び粗大粒子を除去して、水系顔料インクのミルベースを得た。

【0085】(実施例9)

○:文字がシャープでヒゲ状のにじみもない

△:文字がシャープさがなく、にじみも少し発生

×:文字がシャープさがなく、にじみも多い

<耐水性>PPC用再生紙(日本加工製紙(株)社製)にベタ印字し、1時間以上放置した後、静水中に垂直に10秒間浸漬し、そのまま垂直に引き上げた。室内にて自然乾燥させた後、印字されていない白色部の光学濃度をマクベス濃度計RD918(マクベス社製)で測定した。

<目詰まり防止性>市販のキャノン製マイクロバブルジェットプリンター(型番BJ-10VL)で、10分間連続して英数字を印字した後、プリンターを停止し、キャップをせずに40℃、25%RHの環境下、2週間放置した。放置後再び英数字を印字し、放置前と同等の印字が得られるまでに要した目詰まり復帰動作の回数を調べた。

○:0~2回の復帰動作で初期と同等の印字が可能

△:3~5回の復帰動作で初期と同等の印字が可能

×:6回以上の復帰動作でも初期と同等の印字が不可能

<定着性>インクジェット専用OHPシート(MJOP SIN Epson製)にベタ印字し、消しゴム(幅18.5mm)を傾斜度45°で固定し、その上に荷重1kgを載せ、ベタ印字面の上を5往復こすり、その時の印字面の状態を目視で観察した。

○:印字面にキズ、ハガレがない

△:印字面にキズが入る

×:印字面にハガレ発生

【0087】(実施例10~15) 実施例1で得られたポリエステルのサスペンションの水系インクに代えて、実施例2~5で得られたポリエステルのサスペンションの水系インク及び実施例6及び7で得られたポリエステルポリアミドのサスペンションの水系インクをそれぞれ用いる以外は実施例9と同様の操作によりインクジェ

ト記録用インクを得た。得られたインクを用いて実施例9と同様の評価をした。その結果を表1に示す。

【0088】(実施例16) 実施例8で得られた顔料の水系インクミルベースにイオン交換水1000g、アセチレノールEL 30gを混合し、得られた分散液を5ミクロンのフィルターによって濾過し、ゴミ及び粗大粒子を除去してインクジェット用インクを得た(平均粒径; 0.09 μ m)。得られたインクを用いて実施例9と同様の評価をした。その結果を表1に示す。

【0089】(比較例1) 通常インクジェット記録用インクに使用されている水性染料を用いて、以下の配合からインクを得た。

・C. I. アシッドイエロー 4g

(顔料分散液の調製)

- ・スチレン-アクリル酸共重合体
- ・トリエタノールアミン
- ・イオン交換水

3重量部

7重量部

75重量部

即ち、上記成分を混合し、約70℃に加熱して樹脂分を完全に溶解させた。この水溶液に、顔料(フタロシアニンブルー)15部を加え、以下の条件で分散処理を行った。

分散機; サンドミル(安川製作所製)

粉碎メディア; ガラスビーズ(1.7mm径)

(インクの製造)

- ・上記分散液
- ・グリセリン
- ・ジエチレングリコール
- ・ポリエチレングリコール(PEG300)
- ・アセチレノールEL
- ・イオン交換水

50重量部

2.5重量部

10重量部

2重量部

0.5重量部

35重量部

- ・エタノールアミン 2g
- ・ジエチレングリコール 10g
- ・グリセリン 2.5g
- ・イオン交換水 81g
- ・アセチレノールEL 0.5g

即ち、上記の成分をボールミルを用いて12時間混合し、得られた分散液を5ミクロンのフィルターによって濾過し、ゴミ及び粗大粒子を除去してインクを得た。得られたインクを用いて実施例9と同様の評価をした。その結果を表1に示す。

【0090】(比較例2) 以下の条件で顔料インクを製造し、実施例9と同様の評価を行った。

メディアの充填率; 1.5倍(重量)

分散時間; 2時間

分散後ガラスビーズを取り除き、5 μ mのメンブランフィルターで粗大粒子、及びゴミを除去して顔料分散液(平均粒径; 0.15 μ m)を得た。

【0091】

【表1】

		横(A) の 値	平 均 粒 子 径 (μ m)	表 面 張 力 (dyne/cm)	粘 度 (cps)	定着性	にじみ	耐水性(印字後の変化)	
								白 色 部	
								浸漬前	浸漬後
実 施 例	9	1.4	0.02	30.2	24	○	○	0.05	0.05
	10	7.1	0.07	33.8	30	○	○	0.05	0.05
	11	1.8	0.03	28.0	21	○	○	0.05	0.05
	12	2.6	0.04	28.5	22	○	○	0.05	0.05
	13	0.7	0.01	31.3	23	○	○	0.05	0.05
	14	8.8	0.06	34.2	32	○	○	0.05	0.05
	15	4.3	0.05	32.9	28	○	○	0.05	0.05
	16	7.4	0.09	33.1	25	○△	○	0.05	0.05
比 較 例	1	0	0	31.8	20	○	×	0.05	0.08
	2	11.8	0.15	31.5	25	△~×	○△	0.05	0.05

【0092】表1に示す結果から明らかなように、染料又は顔料がポリエステル又はポリエステルポリアミドの

サスペンション中に吸着されており、20℃における積(A)が本発明で特定されている範囲内にある実施例

(本発明)の水系インク及び顔料が微分散された水系インクでは、従来の配合のインク(比較例1及び2)より、にじみ及び耐水性、定着性のすべてが一層向上していることが分かる。又、(表1)に結果を示していないが、印字濃度、インク吐出性、ヘッドの日詰まり防止性についても評価したが、実施例のインクでは特に問題ないレベルであった。又、実施例の中でも、特に実施例9、11、12、13がすべての評価において良好の結果を示し、更に実施例9、13においてはインクの保存安定性も卓越していた。

【0093】

【発明の効果】本発明の水系インクによれば、インクの

滲みが防止され、印刷物の耐水性及び定着性が向上する。特に、染料を用いた場合にはインクの耐水性が極めて向上し、にじみが防止され、顔料を用いた場合には紙やOHPシート等へのインクの定着性が極めて向上する。また、上記吸着を転相乳化にて行うことにより、染料及び顔料の吸着を容易に且つ効率的に行うことができ、インクの滲みが一層防止され、耐水性及び定着性が一層向上する。上記水系インクはインクジェット記録用水系インクとして特に有用であり、また、一般の万年筆、ボールペン、サインペン等の筆記具用のインクとしても使用可能である。